



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 18 210 A 1**

⑤① Int. Cl. 6: *E2*
A 61 K 6/02
A 61 K 6/083
C 07 C 323/52

②① Aktenzeichen: 198 18 210.4
②② Anmeldetag: 24. 4. 98
④③ Offenlegungstag: 28. 10. 99

DE 198 18 210 A 1

⑦① Anmelder:

Ivoclar AG, Schaan, LI

⑦④ Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

⑦② Erfinder:

Rumphorst, Andre, Dr., Vaduz, LI; Salz, Ulrich, Dr.,
88131 Lindau, DE; Gianasmidis, Alexandros,
Heerbrugg, CH; Völkel, Thomas, Dr., 88131 Lindau,
DE; Moszner, Norbert, Dr., Eschen, LI; Rheinberger,
Volker, Dr., Vaduz, LI

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

US 57 10 194 A
US 51 54 762 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Radikalisch polymerisierbarer Dentalwerkstoff

⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen Dentalwerkstoff mit mindestens einem polymerisierbaren Bindemittel und mindestens einem Füllstoff enthaltend ein Redox-Initiator-System für die radikalische Polymerisation, das einen Initiator und einen Aktivator umfaßt. Der Werkstoff ist dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff eine homogene Mischung aus einem ersten Teil des Füllstoffes, der mit dem Initiator gemischt ist, einem zweiten Teil des Füllstoffes, der mit dem Aktivator gemischt ist, und einem dritten Teil des Füllstoffes enthält, der keine Komponente des Initiator-Systems enthält. Die Werkstoffe eignen sich besonders als Zemente und Füllungsmaterialien.

DE 198 18 210 A 1

Die Erfindung betrifft zwei- und mehrkomponentige, radikalisch polymerisierbare Dentalwerkstoffe, die sich insbesondere als Zemente und Füllungsmaterialien eignen.

5 Zemente und Füllungsmaterialien lassen sich grob in Glasionomerzemente und Komposite unterscheiden (vgl. beispielsweise R. Hickel, Stomatologie (1997) 94/7: 363-382). Glasionomerzemente sind wasserhaltige, zwei-komponentige Zemente auf Basis polymerer organischer Säuren wie beispielsweise Poly(acrylsäure) und pulverförmigen, festen Basen wie Calcium-Fluor-Aluminiumsilikat-Gläsern. Die Aushärtung des Zements erfolgt durch ionische Reaktion zwischen polymergebundenen Carboxylgruppen und aus dem Füllstoff austretenden Calcium- oder Aluminiumionen. Glasionomerzemente zeichnen sich durch eine hohe Fluoridabgabe aus, welche die Gefahr von Sekundärkaries reduziert, eignen sich aufgrund ihrer schlechten Biegefestigkeit jedoch nicht für occlusionstragende Füllungen.

10 Als Komposite werden Zusammensetzungen bezeichnet, die im wesentlichen aus einem polymerisierbaren Bindemittel und einem organischen oder anorganischen Füllstoff bestehen. Komposite weisen eine deutlich höhere Biegefestigkeit als Glasionomerzemente auf, setzen jedoch im allgemeinen keine Fluoridionen frei und erfordern zudem den Einsatz von Dentinadhäsiven und absolut trockene Bedingungen bei der Anwendung.

15 Neuerdings wird versucht, die positiven Eigenschaften von Glasionomerzementen und Kompositen zu vereinigen. Hierzu wurden wasserhaltige, kunststoffmodifizierte Glasionomerzemente (Hybridionomere) und wasserfreie Compomere vorgeschlagen, deren Härtung sowohl auf einer Säure-Base-Reaktion als auch auf einer radikalischen Polymerisation basiert.

20 Die Härtung von Kompositen, Hybridionomeren und Compomeren umfaßt in der Regel eine radikalische Polymerisation, die chemisch, durch Licht oder Wärme initiiert wird. Die Licht- oder Wärmehärtung hat den Vorteil, daß die Materialien bis zur Bestrahlung mit einer geeigneten Lichtquelle verarbeitbar bleiben und bei Lagerung in lichtundurchlässigen Behältern in der Regel über lange Zeiträume haltbar sind. Die Verwendung von Photoinitiatoren ist jedoch auf lichtdurchlässige Materialien beschränkt und bei tiefen Kavitäten ist eine schrittweise Verarbeitung und Härtung erforderlich.

25 Außerdem ist der Einsatz von photopolymerisierbaren Materialien auf Bereiche beschränkt, die für die Polymerisationslampe zugänglich sind. Wärmehärtbare Materialien sind im Munde des Patienten nicht einsetzbar.

Die chemische Härtung erfolgt durch die Verwendung von Redoxsystemen als Polymerisationsinitiatoren. Diese haben den Vorteil, daß sie auch bei opaken Materialien und tiefen Kavitäten anwendbar sind. Nachteilig ist jedoch ihre häufig nur beschränkte Lagerbeständigkeit.

30 Redox-Initiator-Systeme zur chemischen Polymerisation enthalten Initiatoren wie Peroxide oder Azoverbindungen, die freie Radikale bilden können (oxidierender Stoff) und einen als Aktivator dienenden reduzierenden Stoff. Die Polymerisation wird durch das Mischen von Initiator und Aktivator ausgelöst.

Die US-A-3,991,008 offenbart polymerisierbare Dentalmaterialien mit verbesserter Farb- und Lagerstabilität, die als Reduktionsmittel substituierte Thioharnstoffderivate enthalten.

35 Die US-A-5,554,665 beschreibt die Verwendung von sauerstoffdurchlässigen Behältern zur Lagerung von chemisch härtbaren Dentalmaterialien. Durch den eintretenden Luftsauerstoff soll die Polymerisation der Komponenten inhibiert werden.

40 Die US-A-5,367,002 offenbart Dentalmaterialien, die eine härtbare flüssige Zusammensetzung und eine pulverförmige Komponente enthalten. Die Härtung der Materialien erfolgt einerseits durch die ionische Reaktion von Polyalkensäuren mit einem ionenfreisetzenden Füllstoff und andererseits durch radikalische Polymerisation. Die Werkstoffe können ein Redox-Initiator-System enthalten, wobei die Bestandteile des Redox-Systems auf verschiedene Komponenten des Dentalmaterials verteilt sind. Die Systeme weisen aufgrund hydrolytischer und/oder unerwünschter Redox-Reaktionen in der flüssigen Phase nur eine beschränkte Haltbarkeit auf. Die Verwendung stark saurer Monomere ist aufgrund möglicher Reaktionen mit den Bestandteilen des Redox-Systems nicht möglich.

45 Gemäß der US-A-5 154 762 werden die Bestandteile des Redox-Systems mikroverkapselt, so daß beide Komponenten in die feste Phase eingearbeitet werden können. Auf diese Weise lassen sich Reaktionen in der flüssigen Phase vermeiden und die Haltbarkeit der Materialien steigern. Allerdings müssen zur Initiierung der Polymerisation Initiator und Aktivator durch Auflösen der Mikrokapseln oder durch deren mechanische Zerstörung freigesetzt werden. Dies erfordert entweder eine relativ lange Aktivierungszeit oder den Einsatz hoher mechanischer Kräfte. Außerdem handelt es sich bei der Mikroverkapselung um ein aufwendiges und damit kostenintensives Verfahren.

50 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines zwei- oder mehrkomponentigen, bei Raumtemperatur polymerisierbaren Dentalwerkstoffs, bei dem die Bestandteile des Redox-Initiator-Systems in einer festen Komponente enthalten sind, das einfach herstellbar und ohne die beschriebenen Nachteile polymerisierbar ist.

55 Diese Aufgabe wird durch Dentalwerkstoffe mit mindestens einem polymerisierbaren Bindemittel und mindestens einem Füllstoff gelöst, wobei der Werkstoff ein Redox-Initiator-System für die radikalische Polymerisation enthält, das einen Initiator und einen Aktivator umfaßt. Der Dentalwerkstoff ist dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff eine homogene Mischung aus einem ersten Teil des Füllstoffs, der mit dem Initiator gemischt ist, einem zweiten Teil des Füllstoffs, der mit dem Aktivator gemischt ist, und einem dritten Teil des Füllstoffs enthält, der keine Komponente des Initiator-Systems enthält.

60 Bei den erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffen fungiert der dritte Füllstoffanteil als Verdünner für die beiden initiator- bzw. aktivatorhaltigen Füllstoffanteile, so daß bei gewöhnlicher Lagerung des Füllstoffs keine Reaktion zwischen Initiator und Aktivator stattfindet. Beim Mischen des Füllstoffs mit dem Bindemittel werden die Bestandteile des Redox-Initiator-Systems durch das Bindemittel gelöst und die Redox-Reaktion initiiert. Durch das Mischen von Initiator und Aktivator mit je einem Teil des Füllstoffs wird eine gleichförmige Verteilung der Bestandteile und damit eine gleichmäßige Polymerisation des Dentalwerkstoffs gewährleistet.

65 Der Füllstoff enthält vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 70 bis 90 Gew.-% des dritten Füllstoffteils. Die Anteile des ersten und zweiten Füllstoffteils sind vorzugsweise etwa gleich groß.

Initiator und Aktivator werden vorzugsweise in einem solchen Verhältnis mit dem Füllstoff gemischt, daß der erste bzw. zweite Füllstoffteil bezogen auf die Summe der Massen aus Initiator bzw. Aktivator und Füllstoff 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 15 Gew.-% des Initiators bzw. Aktivators enthält.

Das Verhältnis der einzelnen Füllstoffteile wird so gewählt, daß der Anteil der Redoxkomponenten vorzugsweise jeweils 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Füllstoffs beträgt. Die am meisten bevorzugten Bereiche sind 0,2 bis 1 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Füllstoffs.

Geeignete Redox-Initiator-Systeme werden in "Redox Polymerization", G. S. Misra und U. D. N. Bajpai, Proc. Polym. Sci., 8, 61-131 (1982) beschrieben.

Bevorzugte Initiatoren (oxidierende Stoffe) sind Kobalt(III)chlorid, tert.-Butylhydroperoxid, Eisen(III)chlorid, Hydroxylamin (abhängig von der Wahl des Aktivators), Perborsäure und ihre Salze, und Salze von Permanganat- oder Persulfatanionen. Wasserstoffperoxid kann ebenfalls verwendet werden, obwohl es bei gleichzeitiger Verwendung eines Photoinitiators zu Wechselwirkungen kommen kann.

Bevorzugte Aktivatoren (reduzierende Stoffe) sind Ascorbinsäure, Kobalt(II)-chlorid, Eisen(II)chlorid, Eisen(II)sulfat, Hydrazin, Hydroxylamin (abhängig von der Wahl des Initiators), Oxalsäure, Thioharnstoff und Salze von Dithionid- oder Sulfitanionen.

Besonders bevorzugte Aktivatoren sind Ascorbinsäure und Benzylphenylbarbitursäure (BPBS), besonders bevorzugte Initiatoren sind Benzoylperoxid (BPO) und Lauroylperoxid. Das am meisten bevorzugte Redox-System ist BPO/BPBS.

Neben dem Redoxinitiator können die erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe zusätzlich einen oder mehrere Photoinitiatoren enthalten. Bevorzugte Photoinitiatoren sind Benzoinether, Dialkylbenzylketale, Dialkoxyacetophenone, Acylphosphinoxide, α -Diketone wie 9,10-Phenanthrenchinon, Diacetyl, Furil, Anisil, 4,4'-Dichlorbenzil und 4,4'-Dialkoxybenzil und insbesondere Campherchinon (vgl. J. P. Fouassier, J. F. Rabek (Herausgeber), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol. II, Elsevier Applied Science, London, New York 1993).

Bevorzugte Füllstoffe sind Quarz-, Glaskeramik- oder Glaspulver sowie Aluminium- und Siliciumoxidpulver, insbesondere Silikatgläser wie Bariumsilikat-, Li/Al-Silikatgläser, Ba/Al-Silikatgläser und Bariumgläser sowie Mischungen daraus. Besonders bevorzugte Füllstoffe sind ionenfreisetzungsfähige Gläser, insbesondere ionenfreisetzungsfähige Ba/Al-Silikatgläser.

Die Füllstoffe werden als Pulver mit einer Partikelgröße von vorzugsweise 0,1 bis 50 μm , insbesondere 1 bis 20 μm eingesetzt.

Darüber hinaus kann der Füllstoff zusätzlich Pigmente, Röntgenopazitätsmittel, vorzugsweise Ytterbiumtrifluorid, Thixotropiermittel wie pyrogene und/oder gefällte Kieselsäuren, Beschleuniger, beispielsweise Metallsalze und Komplexverbindungen wie Kupferacetat, Kupferacetylacetonat, Kupfersalicylat, Co-EDTA-Komplex, und weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Kieselsäuren werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% verwendet.

Eine bevorzugte Füllstoffmischung enthält bezogen auf die Gesamtmasse an Füllstoff 40 bis 90 Gew.-% mindestens eines der oben genannten bevorzugten Füllstoffe, 0 bis 50 Gew.-% Röntgenopazitätsmittel und 0 bis 10 Gew.-% Thixotropiermittel.

Ein besonders bevorzugter Füllstoff enthält 60 bis 80 Gew.-% Silikatglas, 20 bis 40 Gew.-% Ytterbiumtrifluorid und 1 bis 5 Gew.-% Fällungskieselsäure. Die Mischung enthält vorzugsweise außerdem 0,2 bis 1 Gew.-% Benzoylperoxid und 0,2 bis 1 Gew.-% Benzylphenylbarbitursäure.

Das Mischen der Bestandteile des Redox-Initiator-Systems und des Füllstoffs erfolgt vorzugsweise durch Beschichten von Füllstoffpartikeln mit dem Initiator bzw. Aktivator, beispielsweise indem man den Füllstoff in einer Lösung des Initiators bzw. Aktivators aufschlämmt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Danach kann der Füllstoff gegebenenfalls getrocknet werden. Anschließend werden die unterschiedlichen Füllstoffanteile miteinander vermischt und gegebenenfalls weitere, trockene Hilfs- und Füllstoffe zugegeben. Der so erhaltene Füllstoff kann verpackt und gelagert werden.

Die Füllstoffe werden vorzugsweise silanisiert. Hierzu können übliche, käuflich erhältliche Silanisierungsmittel wie Vinyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyl-tris(beta-methoxyethoxy)silan, gamma-Methacryloxypropyl-trimethoxy-silan (Silan A-174), gamma-Methacryloxypropyl-tris(2-methoxyethoxy)silan, gamma-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, gamma-Mercaptopropyltrimethoxysilan, gamma-Aminopropyltriethoxysilan, N-beta-(Aminoethyl)-gamma-aminopropyltrimethoxysilan (Fa. Union Carbide) eingesetzt werden. Bevorzugt sind Silane ohne Amino- und Mercaptogruppen, besonders bevorzugt Silan A-174.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Füllstoffs ist, daß er oxidierende und reduzierende Stoffe in einem vorgegebenen Mengenverhältnis enthält und daß diese Komponenten nicht erst vom Anwender miteinander gemischt werden müssen. Die Füllstoffe sind einfach herzustellen, unterliegen nicht der Hydrolyse und weisen eine überraschend hohe Lagerstabilität auf.

Die Zusatz- und Hilfsstoffe sowie der Photoinitiator können entweder zu der Mischung der drei obligatorischen Füllstoffteile gegeben oder alternativ ihrerseits zuerst mit einem Teil des Füllstoffs gemischt und dann mit den drei genannten Füllstoffteilen vereinigt werden. Hierbei können die Hilfsstoffe ebenfalls wie beschrieben auf Füllstoffpartikel geschichtet werden. Alternativ können die Hilfsstoffe und der Photoinitiator auch dem Bindemittel zugegeben werden.

Die Komponenten des Redox-Initiator-Systems und gegebenenfalls die Hilfs- und Zusatzstoffe können auf unterschiedliche Bestandteile des Füllstoffs geschichtet werden. Alternativ können die verschiedenen Füllstoffkomponenten vereinigt und die Mischung danach in mehrere Anteile aufgeteilt werden, die dann mit den Komponenten des Redox-Initiator-Systems und gegebenenfalls den Zusatz- und Hilfsstoffen beschichtet und anschließend wieder vereinigt werden.

Das Bindemittel enthält mindestens ein polymerisierbares Monomer, Oligomer, Präpolymer und/oder Makromonomer. Als Makromere werden kurze Polymere mit einer terminalen, polymerisationsfähigen Gruppe bezeichnet. Oligomere sind aus mindestens 5, gewöhnlich aus 50 bis 300 Monomerbausteinen aufgebaut. Mit dem Begriff Präpolymer werden Oligomere und Polymere mit polymerisierbaren Gruppen zusammengefaßt.

Erfindungsgemäß geeignete Monomere werden in der US-A-5,554,665, Spalte 6 bis Spalte 8 beschrieben. Bevorzugte Monomere sind Methacrylat, Isobutylmethacrylat, Butoxymethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,9-Nonandioldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythritetramethacrylat, Dipentaerythritpentamethacrylat, Bis-[4-methacryloxy-2-hydroxypropyloxyphenyl]propan, Polyethylenglykoldimethacrylate, beispielsweise auf Basis von Polyethylenglycol (PEG) 300, 400 oder 1000, Bisphenol-A-dimethacrylat und insbesondere Ethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Dipropylenglykoldimethacrylat, Bis-GMA (2,2-Bis-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)-phenylpropan), 1,1,6-Trimethylhexamethylenurethandimethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Urethandimethacrylat (UD-MA, Reaktionsprodukt von Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Hydroxypropyl(meth)acrylat mit 2,2,4-Trimethylhexyl-1,6-diisocyanat), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Glycerinmono-, -di- und -trimethacrylat. Besonders bevorzugt sind Hydroxyethylmethacrylat und Glycerindimethacrylat (GDMA).

Bevorzugte Oligomere sind saure Oligomere, die neben Methacrylatgruppen Carboxylatgruppen enthalten, ganz besonders bevorzugt sind statistische Oligomere auf Basis von Acrylsäure und Glycidylmethacrylat.

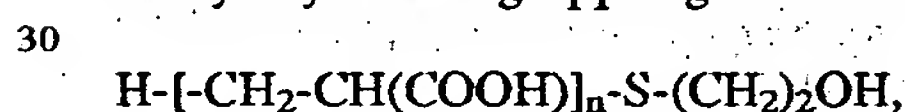
Oligomere auf Basis von Acrylsäure und Glycidylmethacrylat werden vorzugsweise erhalten, indem man zunächst Acrylsäure mit einem Radikalüberträger (transfer agent) in einem Lösungsmittel mit einem Initiator für die radikalische Polymerisation teilpolymerisiert, d. h. zu Oligomeren mit 5 bis 40 Monomereinheiten umsetzt. Vorzugsweise werden n mol Acrylsäure pro mol Radikalüberträger eingesetzt, wobei die Zahl n vorzugsweise 5 bis 40, besonders bevorzugt 5 bis 20 und ganz besonders bevorzugt 8 bis 12 ist.

Als Lösungsmittel kommen vorzugsweise polare organische Lösungsmittel mit einem Siedepunkt über 50°C in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole wie Ethanol, Propanol und Butanol und insbesondere sek.-Butanol.

Als Radikalüberträger eignen sich Peroxide, Chloroform, Azoverbindungen, wie beispielsweise Azoisobutyronitril, und insbesondere Mercaptane, ganz besonders 2-Mercaptoethanol.

Bevorzugte Initiatoren sind Azoverbindungen wie Azoisobutyronitril und insbesondere Azobiscyanovaleriansäure. Die Reaktionstemperatur kann in weiten Grenzen schwanken und liegt vorzugsweise im Bereich von 50 bis 120°C, insbesondere 80 bis 100°C.

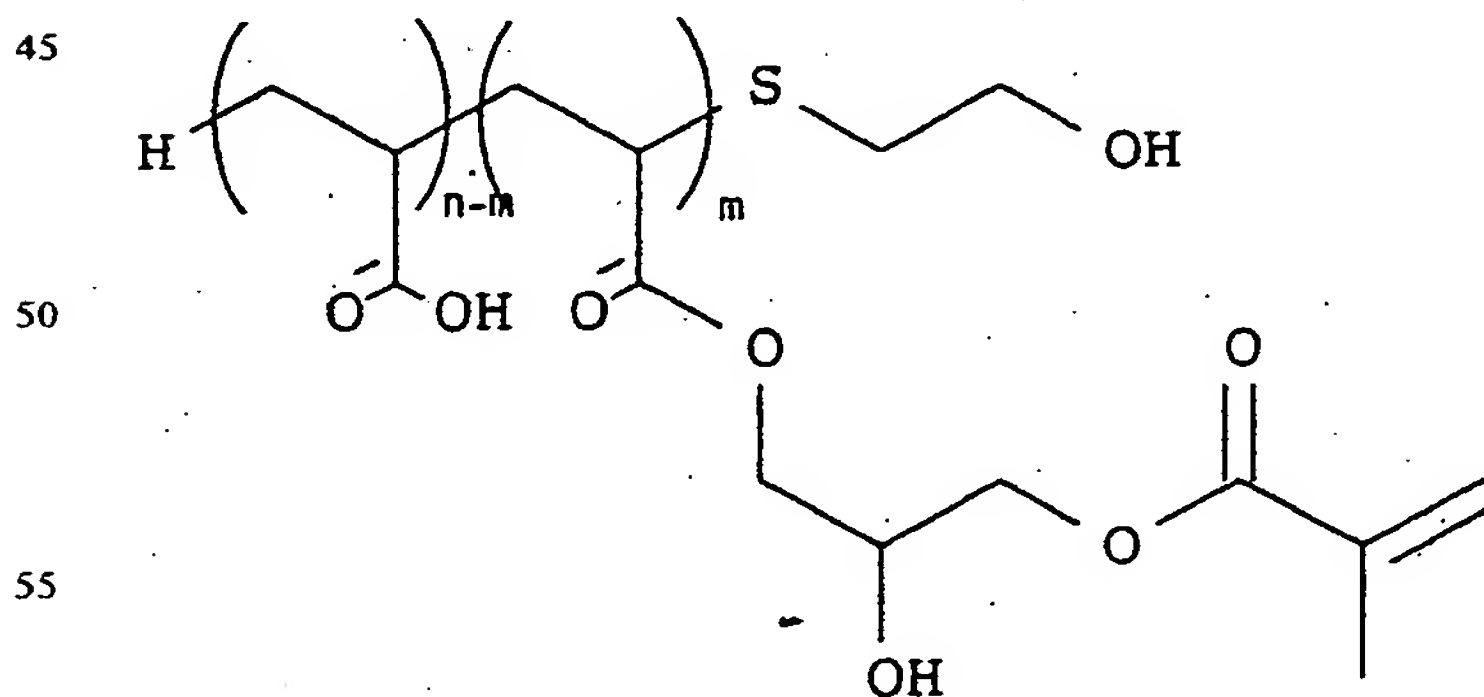
Als Zwischenprodukt wird eine oligomere Acrylsäure erhalten, deren Endgruppen durch den verwendeten Radikalüberträger bestimmt werden. Die Verwendung von 2-Mercaptoethanol ergibt beispielsweise Verbindungen mit 2-Hydroxyethylthioendgruppen gemäß der Formel



wobei n die oben angegebene Bedeutung hat.

Das Zwischenprodukt wird mit einem m-fachen, vorzugsweise 3- bis 40-fachen, besonders bevorzugt 3- bis 20-fachen und ganz besonders bevorzugt 3- bis 7-fachen molaren Überschuß an Glycidylmethacrylat bei 40 bis 90°C, vorzugsweise 50 bis 70°C, zweckmäßigerweise unter Normaldruck umgesetzt. In der Regel kann das Produkt aus der ersten Stufe ohne weitere Aufarbeitung direkt in die zweite Stufe eingesetzt werden. Das Endprodukt wird im allgemeinen nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhalten. Die Reaktionsfolge führt zu statistischen Oligomeren mit einem Molekulargewicht von 1000 bis ca. 30 000, vorzugsweise 1200 bis 10 000, besonders bevorzugt 1200 bis 5000. Das Molekulargewicht der statistischen Oligomere hängt von der Kettenlänge des Zwischenprodukts ab. Es wird etwa die Hälfte der Carbonsäuregruppen verestert.

Das unter Verwendung von 2-Mercaptoethanol als Radikalüberträger erhaltene Produkt kann näherungsweise durch die Formel



beschrieben werden, wobei die Gruppen $-\text{COOH}$ und $-\text{COOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ statistisch in der Kette von n Einheiten verteilt sind.

Bevorzugte Präpolymere werden in der WO 96/09332 offenbart. Hierbei handelt es sich um Block-Copolymere aus polymerisierbaren Oligo- und/oder Polyalkensäuren der allgemeinen Formel $\text{A}-[\text{B}_x-\text{C}_y-\text{D}_z]_n-\text{E}$, in der die Gruppen A und E gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogenatome, Methacrylat-, Acrylat-, Allyl-, Vinyl-, Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Carboxyl-, Amin-, Hydroxy-, Isocyanat-, Silyl- und/oder Siloxygruppen sind und als Endgruppen fungieren.

Das Oligomer/Polymer besteht aus mindestens zwei Blöcken (hier = Gruppen) von Sequenzen, wobei die eine Gruppe B ein Segment bestehend aus Sequenzen von Mono-, Di- und/oder Tricarbonsäuren als Monomerbausteine, deren Anhydriden, Salzen und/oder Derivaten dieser Säuren mit einer an sich bekannten Säureschutzgruppe ist, aus denen die Säure

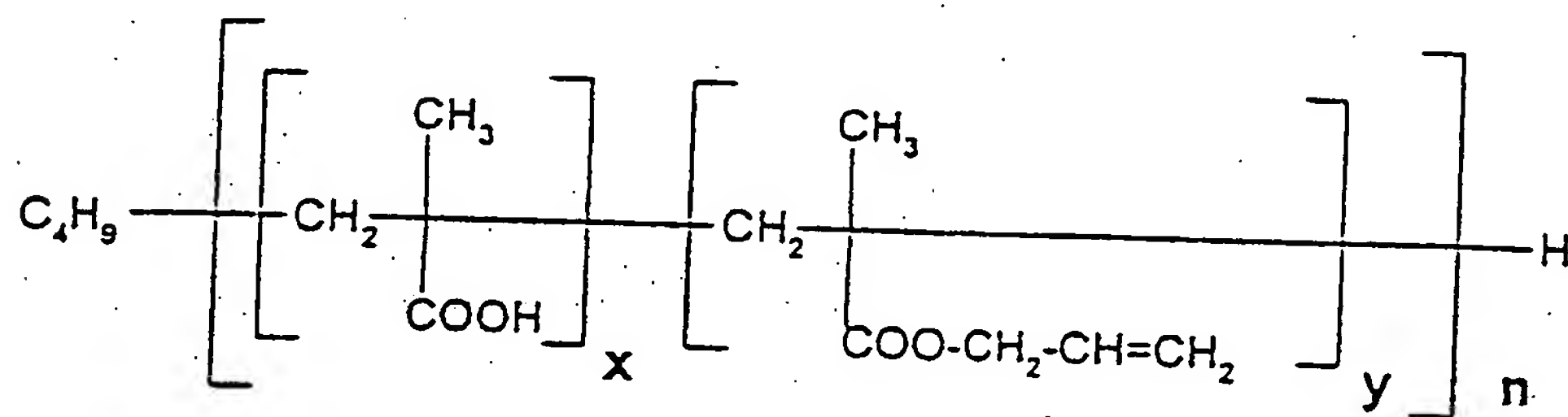
leicht freizusetzen ist. Die andere Gruppe C besteht aus Sequenzen von Mono-, Di- und/oder Tricarbonsäureestern und/oder deren Amidn sowie Isopren und/oder Butadienbausteinen als Monomerbausteine, wobei die Alkoholkomponente der Ester, sowie die Aminkomponente der Amide jeweils ungesättigt ist.

Eine dritte optionale Gruppe D besteht aus Sequenzen von Mono-, Di- und/oder Tricarbonsäuren als Monomerbausteine, deren Estern, Amidn und/oder Nitrilen, die keine Doppelbindungen enthalten.

Die Abfolge der Gruppen B, C und D innerhalb der Blöcke (-B_x-C_y-D_z-) ist beliebig und kann für jedes n unterschiedlich sein.

Die in den Gruppen B, C und D in sequentieller Abfolge enthaltenen Monomerbausteine sind für ein bestimmtes n jeweils gleich, können aber für unterschiedliche n verschieden sein.

Die Indizes bedeuten n = 1 bis 10, x, y, z = 0 oder 4 bis 1000, wobei für mindestens ein n x mindestens 4 und y mindestens 4 sind und x, y, z für jedes n unterschiedlich sein können. Bevorzugt ist n = 1 bis 4, x und y mindestens 4 und z = 0 oder mindestens auch 4. Bevorzugt sind Präpolymere mit der Formel:



mit $x = 180-200$, $y = 80-100$; $n = 1$

Das Bindemittel ist vorzugsweise flüssig, besonders bevorzugt dünnflüssig. Zur Gewährleistung einer ausreichenden Fließfähigkeit und zur Erleichterung des Mischens mit dem Füllstoff kann das Bindemittel ein Lösungsmittel enthalten. Bevorzugte Lösungsmittel sind Alkohole, insbesondere Ethanol, Wasser, oder deren Gemische. Darüber hinaus können flüssige Monomere als Lösungsmittel dienen. Das am meisten bevorzugte Lösungsmittel ist Wasser. Der Lösungsmittelanteil 0 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%.

Die Bindemittel enthalten vorzugsweise eine Mischung von mindestens einem Monomer und mindestens einem Oligomer, Präpolymer und/oder Makromonomer.

Bevorzugt sind Bindemittel, die bezogen auf die Gesamtmasse des Bindemittels 5 bis 80 Gew.-% Monomer, 1 bis 40 Gew.-% Oligomer, Präpolymer oder Makromonomer und 10 bis 40 Gew.-% Lösungsmittel enthalten.

Ein besonders bevorzugtes Bindemittel enthält 10 bis 40 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat, 10 bis 40 Gew.-% Glycidymethacrylat, 10 bis 40 Gew.-% eines statistischen Oligomers auf Basis von Acrylsäure, 2-Mercaptoethanol und Glycidymethacrylat und 10 bis 30 Gew.-% Wasser.

Erfindungsgemäß sind solche Dentalmaterialien besonders bevorzugt, die neben einem polymerisierbaren Bindemittel mit organischen Säuregruppen einen oder mehrere ionenfreisetzenen Füllstoffe enthalten. Die Härtung dieser Dentalwerkstoffe erfolgt einerseits durch eine Säure-Base-Reaktion zwischen Bindemittel und Füllstoff und andererseits durch radikalische Polymerisation des Bindemittels. Die ionische Reaktion wird durch die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel begünstigt.

Bei Dentalzementen werden Bindemittel und Füllstoff vorzugsweise in einem Verhältnis von 1,5 : 1 bis 3 : 1, besonders bevorzugt 2 : 1 bis 2,5 : 1 gemischt. Bei Füllstoffen beträgt das Verhältnis von Bindemittel zu Füllstoff vorzugsweise 0,5 : 1 bis 1,5 : 1.

Die Mischung der Komponenten erfolgt kurz vor der Anwendung. Die Bearbeitungszeit beträgt in der Regel 1 bis 5 Minuten, vorzugsweise 2 bis 3 Minuten.

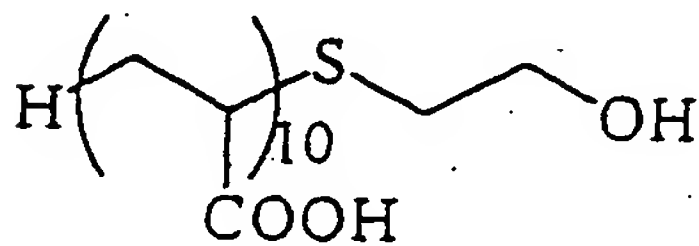
Die Dentalmaterialien können in transparenter oder eingefärbter Form verwendet werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert.

Beispiel 1

Synthese eines statistischen Oligomeren auf Basis von Acrylsäure, 2-Mercaptoethanol und Glycidymethacrylat

350 ml sek.-Butanol wurden über einen Zeitraum von 60 Minuten bei 95°C unter heftigem Rühren gleichzeitig mit 288,8 g (4 mol) Acrylsäure und einer Lösung von 31,2 g (0,4 mol) Mercaptoethanol und 5,6 g (20 mmol) Azobiscyanovaleriansäure in 250 ml sek.-Butanol versetzt. Um den vollständigen Zerfall des Initiators zu gewährleisten wurde anschließend für 16 Stunden bei 90°C gerührt. Das Zwischenprodukt läßt sich durch die Formel

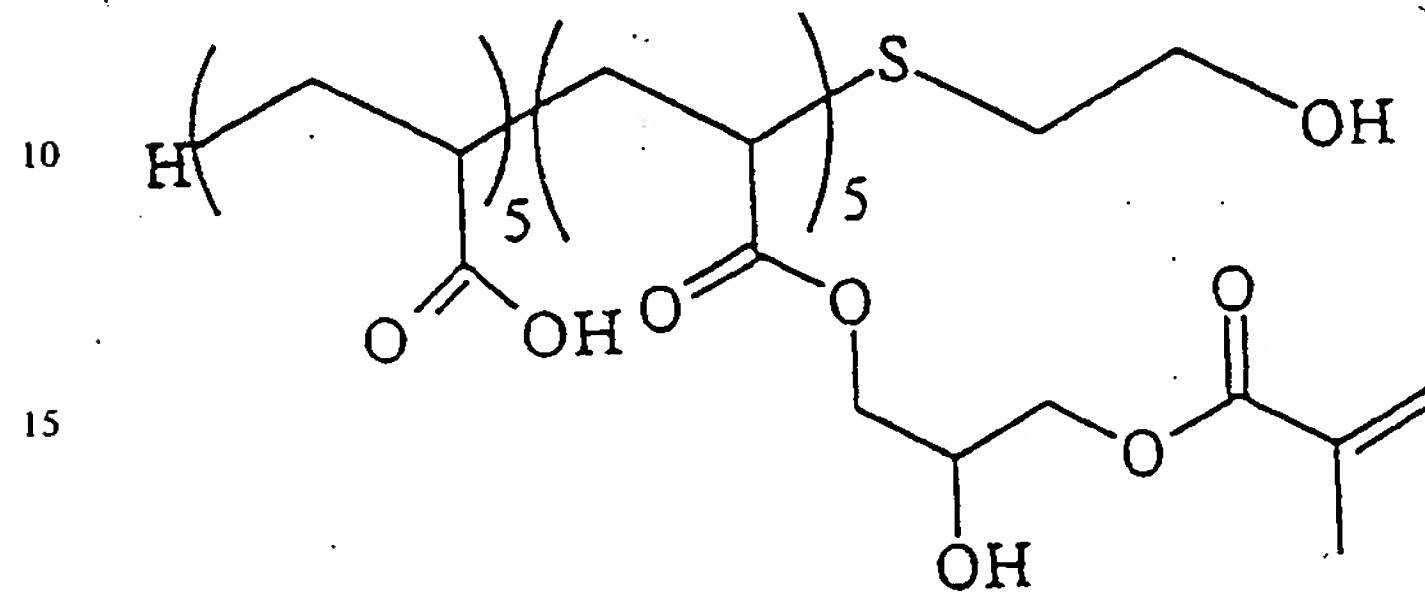


beschreiben.

¹H-NMR (CDCl₃/DMSO-D₆): δ = 1,49–1,61 (br, CH₂, Hauptkette), 2,15–2,62 (br, CH₂, Hauptkette), 2,71 (t, CH₂S), 3,71 (t, CH₂O) und 11,97 (br, Säure) ppm.

IR (Film): 3580–2400 (s und br), 2956 (s), 1709 (s), 1411 (m) und 1238 cm^{-1} .

Danach wurde das Reaktionsgemisch ohne weitere Aufreinigung mit 227,4 g (1,6 mol) GMA und 80 mg Hydrochinonmonomethylether (MeHQ) als Stabilisator versetzt und für 2 Tage bei 60°C gerührt. Die Abnahme der GMA-Konzentration wurde mittels HPLC verfolgt. Bei der Reaktion wurden 50% der Carbonsäurereste mit Glycidylmethacrylat umgesetzt. Das Molekulargewicht des erhaltenen Oligomeren betrug etwa 1500. Das Produkt läßt sich näherungsweise durch die Formel



beschreiben, wobei die Verteilung der Gruppen -COOH und -COOCH₂-CH(OH)-CH₂-O-CO-C(CH₃)=CH₂ in der Kette von 10 Einheiten statistisch ist.

¹H-NMR (CDCl₃/DMSO-D₆): δ = 1,43–1,68 (br, CH₂, Hauptkette), 1,93 (s, CH₃), 2,15–2,58 (br, CH_{Hauptkette}), 2,76 (t, CH₂S), 3,70–4,40 (br, CHO und CH₂O), 5,64 und 6,15 (2 s, =CH₂) und 12,18 (br, Säure) ppm.

IR (Kap.): 3500–2400 (s und br), 2960 (s), 1712 (s), 1635 (m), 1453 (m), 1298 (s) und 1161 (s) cm^{-1} .

Danach wurde die Mischung mit 600 g HEMA versetzt und das Lösungsmittel unter Einleiten von Luft im Vakuum (180 mbar) bei maximal 55°C am Rotationsverdampfer entfernt.

Beispiel 2

Herstellung eines Dentalmaterials

1. Bindemittel

Es wird eine Mischung der folgenden Komponenten hergestellt:

19,8 Gew.-% Wasser (deionisiert)

27,9 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)

27,6 Gew.-% Glycerin-1,3-dimethacrylat (GDMA)

24,7 Gew.-% Oligomer aus Beispiel 1 (gelöst in HEMA, der HEMA-Anteil ist in den 27,9 Gew.-% bereits enthalten)

2. Füllstoff

2.1 Silanisierung des Füllstoffs

95,24 Gew.-% eines Fluor-Calcium-Aluminium-Silikatglaspulvers (23,1 Gew.-% SiO₂; 21,6 Gew.-% Al₂O₃; 16,4 Gew.-% CaO; 8,7 Gew.-% P₂O₅; 1,9 Gew.-% Na₂O; 11,2 Gew.-% BaO; 17,1 Gew.-% F; Ionomerglas SP-2034, Firma Specialty Glass) mit einer mittleren Teilchengröße von 7 μm wurden in einem geeigneten Behälter gleichmäßig mit 1,90 Gew.-% deionisiertem Wasser benetzt und anschließend für 15 Minuten gut homogenisiert. Danach wurde die Mischung vorsichtig mit 2,86 Gew.-% gamma-Methacryloxypropyl-trimethoxy-silan (Silan A-174, Firma Union Carbide) versetzt, wiederum für 15 Minuten homogenisiert und dann in einem verschlossenen Behälter für 24 Stunden stehengelassen. Bei der Zugabe des Wassers bzw. des Silans ist auf eine möglichst gleichmäßige Verteilung zu achten, um eine Klumpenbildung zu verhindern. Das silanisierte Ionomerglas wird durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 125 μm gesiebt, bei 50°C getrocknet und danach durch ein Nylonsieb mit einer Maschenweite von 90 μm gesiebt.

2.2 Beschichten des Füllstoffs mit Initiator

In einem metallfreien Behälter wurden unter Rühren mit einem metallfreien Rührer 2,13 Gew.-% Benzoylperoxid (BPO, 76%ig, mit 24 Gew.-% Wasser angefeuchtet) in 81,56 Gew.-% Essigsäureethylester gelöst. Anschließend wurden 16,31 Gew.-% des silanisierten Ionomerglases zugegeben und in der Lösung aufgeschlämmt. Danach wurde das Lösungsmittel unter kräftigem Rühren der Suspension im Vakuum bis zur Trockene abgedampft. Das Abdampfen des Lösungsmittels sollte möglichst langsam durchgeführt werden, um eine gleichmäßige Beschichtung der Glaspartikel mit dem BPO zu erzielen. Der Kuchen aus beschichtetem Pulver wurde aufgebrochen und vorsichtig von Hand zerkleinert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das erhaltene Pulver durch ein Nylonsieb mit einer Maschenweite von 90 μm gesiebt.

2.3 Beschichten des Füllstoffs mit Aktivator

In einem metallfreien Behälter mit metallfreiem Rührer wurden 1,64 Gew.-% Benzylphenylbarbitursäure (BPBS) in

81,97 Gew.-% Essigsäureethylester gelöst. Anschließend wurden 16,39 Gew.-% des silanisierten Ionomerglaspulvers zugegeben und in der Lösung aufgeschlämmt. Danach wurde das Lösungsmittel unter kräftigem Rühren der Suspension im Vakuum zur Trockene eingedampft. Das Abdampfen des Lösungsmittels sollte möglichst langsam erfolgen, um eine gleichmäßige Beschichtung der Oberfläche der Glaspartikel mit der Benzylphenylbarbitursäure zu erzielen. Der Kuchen aus beschichtetem Pulver wurde aufgebrochen und vorsichtig von Hand zerkleinert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde das Pulver durch ein Nyloonsieb mit einer Maschenweite von 90 µm gesiebt. 5

2.4 Mischen der Füllstoffanteile

In einem Rhönradmischer (Fa. Engelsmann) wurde unter Kühlung bei einer Temperatur von nicht mehr als 30°C eine homogene Mischung der folgenden Komponenten hergestellt: 10

- 59,0 Gew.-% silanisiertes Ionomerglas
- 8,0 Gew.-% Benzoylperoxid-beschichtetes Ionomerglas
- 6,0 Gew.-% Benzylphenylbarbitursäure-beschichtetes Ionomerglas
- 25,0 Gew.-% YbF₃ (Fa. Rhone Poulenc) 15
- 2,00 Gew.-% hochdisperse Kieselsäure mit einer BET Oberfläche von 392 m²/g (HDK T.40, Firma Wacker)

3. Vereinigen von Bindemittel und Füllstoff

Bindemittel und Füllstoff wurden im Gewichtsverhältnis 1 : 2,25 auf einer Glasplatte mit einem Spatel vermischt. Nach dem Härten wies das Dentalmaterial folgende physikalische Eigenschaften auf: 20

- Elastizitätsmodul¹: 3300–3800 MPa
- Biegefestigkeit¹: 40–50 MPa
- Verarbeitungszeit: 120±30 sek bei 23°C
- Aushärtungszeit: 360–420 sek bei 23°C
- Expansion²: 0,4% 25

¹ Bestimmt gemäß ISO Norm 4049 (1988) nach den oben angegebenen Zeiten 30

² Nach 4wöchiger Lagerung in 0,8%iger NaCl-Lösung bei 37°C

Die Materialien zeichnen sich bei guter Biegefestigkeit und zufriedenstellendem E-Modul durch eine besonders geringe Expansion nach mehrwöchiger Wasserlagerung aus. 35

Patentansprüche

1. Dentalwerkstoff mit mindestens einem polymerisierbaren Bindemittel und mindestens einem Füllstoff enthaltend ein Redox-Initiator-System für die radikalische Polymerisation, das einen Initiator und einen Aktivator umfaßt, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Füllstoff eine homogene Mischung aus einem ersten Teil des Füllstoffs, der mit dem Initiator gemischt ist, einem zweiten Teil des Füllstoffs, der mit dem Aktivator gemischt ist, und einem dritten Teil des Füllstoffs enthält, der keine Komponente des Initiator-Systems enthält. 40
2. Dentalwerkstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des dritten Füllstoffteils 20 bis 90 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Füllstoffs beträgt.
3. Dentalwerkstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Füllstoffteil 1 bis 20 Gew.-% des Initiators und/oder der zweite Füllstoffteil 1 bis 20 Gew.-% des Aktivators jeweils bezogen auf die Summe der Massen von Initiator bzw. Aktivator und Füllstoff enthält. 45
4. Dentalwerkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff jeweils 0,01 bis 10 Gew.-% Initiator bzw. Aktivator bezogen auf die Gesamtmasse des Füllstoffs enthält.
5. Dentalwerkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator Benzoylperoxid und/oder Lauroylperoxid ist. 50
6. Dentalwerkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator Ascorbinsäure und/oder Benzylphenylbarbitursäure ist.
7. Dentalwerkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich einen Initiator für die Photopolymerisation enthält. 55
8. Dentalwerkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er als Füllstoff Quarz-, Glaskeramik-, Glaspulver, Aluminium- und/oder Siliciumoxid enthält.
9. Dentalwerkstoff gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens ein Silikatglas enthält.
10. Dentalwerkstoff gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß er Bariumglas-, Bariumsilikatglas-, Li/Al-Silikatglas- und oder Ba/Al-Silikatglaspulver enthält. 60
11. Dentalwerkstoff gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich Pigmente, Röntgenopazitätsmittel, Thixotropiermittel und/oder Beschleuniger enthält.
12. Dentalwerkstoff gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff bezogen auf die Gesamtmasse des Füllstoffs 60 bis 80 Gew.-% Silikatglas 20 bis 40 Gew.-% Ytterbiumtrifluorid, 1 bis 5 Gew.-% Fällungskieselsäure enthält. 65
13. Dentalwerkstoff gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff 0,2 bis 1 Gew.-% Benzoylperoxid und 0,2 bis 1 Gew.-% Benzylphenylbarbitursäure enthält.
14. Dentalwerkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel Methyl-

methacrylat, Isobutylmethacrylat, Butoxymethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,9-Nonandioldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythritetramethacrylat, Dipentaerythritpentamethacrylat, Bis-[4-methacryloxy-2-hydroxypropyloxyphenyl]propan, Polyethylenglykoldimethacrylat, Bisphenol-A-dimethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Dipropylenglykoldimethacrylat, Bis-GMA (2,2-Bis-4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)-phenylpropan), 1,1,6-Trimethylhexamethylenurethandimethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Urethandimethacrylat (UDMA, Reaktionsprodukt von Hydroxyethyl-(meth)acrylat oder Hydroxypropyl(meth)acrylat mit 2,2,4-Trimethylhexyl-1,6-diisocyanat), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Glycerinmono-, -di- (GDMA) und -trimethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Glycerindimethacrylat, ein saures, polymerisierbares Oligomer und/oder ein saures, polymerisierbares Blockcopolymer enthält.

15. Dentalwerkstoff gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel Hydroxyethylmethacrylat, Glycerindimethacrylat, ein statistisches Oligomer auf der Basis von Acrylsäure, 2-Mercaptoethanol und Glycidylmethacrylat oder Mischungen daraus enthält.

16. Dentalwerkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel flüssig ist.

17. Dentalwerkstoff gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Lösungsmittel enthält.

18. Dentalwerkstoff gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel Wasser enthält.

19. Dentalwerkstoff gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel bezogen auf die Gesamtmasse des Bindemittels 10 bis 40 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat, 10 bis 40 Gew.-% Glycerindimethacrylat, 10 bis 40 Gew.-% eines statistischen Oligomers auf der Basis von Acrylsäure, 2-Mercaptoethanol und Glycidylmethacrylat und 10 bis 30 Gew.-% Wasser enthält.

20. Statistisches Oligomer auf der Basis von Acrylsäure, 2-Mercaptoethanol und Glycidylmethacrylat.

21. Statistisches Oligomer gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es bezogen auf 1 mol 2-Mercaptoethanoleinheiten 8 bis 12 mol Acrylsäureeinheiten und 5 bis 40 mol Glycidylmethacrylateinheiten enthält.

22. Statistisches Oligomer gemäß Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß es ein mittleres zahlenmäßiges Molekulargewicht von 1000 bis 30 000 aufweist.

23. Füllstoff zur Herstellung von Kompositwerkstoffen enthaltend ein Redox-Initiator-System für die radikalische Polymerisation, das einen Initiator und einen Aktivator umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß er eine homogene Mischung aus einem ersten Teil des Füllstoffs, der mit dem Initiator gemischt ist, einem zweiten Teil des Füllstoffs, der mit dem Aktivator gemischt ist, und einem dritten Teil des Füllstoffs enthält, die keine Komponente des Initiator-Systems enthält.

24. Verfahren zur Herstellung eines Füllstoffs gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß man einen ersten Teil des Füllstoffs mit dem Initiator beschichtet, man einen zweiten Teil des Füllstoffs mit dem Aktivator beschichtet und man den ersten und zweiten Teil des Füllstoffs mit dem dritten Teil des Füllstoffs mischt.